

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11043748 A**

(43) Date of publication of application: **16.02.99**

(51) Int. Cl.
C22C 38/00
C22C 33/02
C22C 38/40
C22C 38/50
// B22F 1/00
B22F 3/15
B22F 3/24

(21) Application number: **09198755**

(22) Date of filing: **23.07.97**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **ARAI MASAHIKO**
INAGAKI MASATOSHI

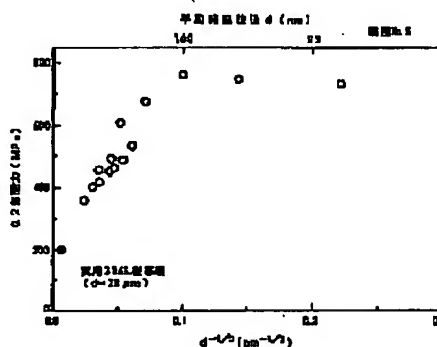
**(54) HIGH STRENGTH AUSTENITIC SINTERED
STEEL, ITS PRODUCTION AND ITS USE**

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce austenitic sintered steel increased in strength by the uniform super-refining of grain size, in which copper hardly entering into solid solution is refined and having antibacterial properties, to provide a method for producing it and to provide structural parts using the same.

SOLUTION: This high strength austenitic sintered steel is the one contg., by weight, $\leq 0.1\%$ C, $\leq 1\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, 9 to 30% Ni, 14 to 20% Cr and $\leq 10\%$ Cu, having ≈ 90 vol.% austenitic phases of $\leq 1 \mu\text{m}$ average grain size or furthermore contg. at least one kind among $\leq 3\%$ Mo, $\leq 1.0\%$ Ti, $\leq 2.0\%$ Zr and $\leq 1.0\%$ Nb. It has antibacterial properties, particularly to the part in contact with water in a high stress load environment.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



特開平11-43748

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
C 2 2 C 38/00	3 0 4	C 2 2 C 38/00	3 0 4	
				B
// B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	E	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-196755

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月23日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 新井 将彦

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 稲垣 正寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

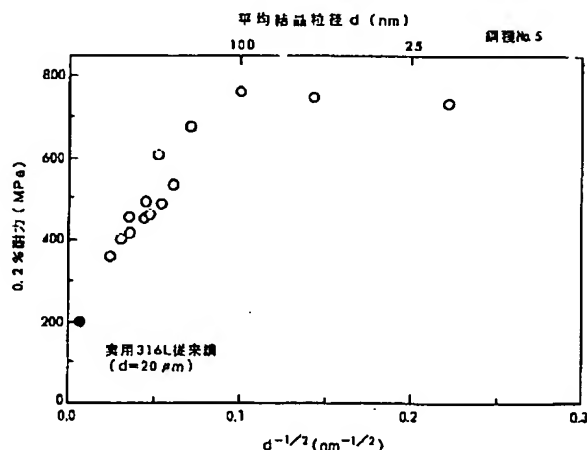
(54) 【発明の名称】 高強度オーステナイト焼結鋼とその製造方法及びその用途

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、結晶粒径を均一に超微細化することにより高強度化し、さらに難固溶性の銅を微細分散させる抗菌性を有するオーステナイト焼結鋼、その製造方法及びそれらをもちいた構成部品を提供するにある。

【解決手段】本発明は、重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であり、90体積%以上のオーステナイト相を有すること、またはこれにMo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の少なくとも1種を含む高強度オーステナイト焼結鋼とその鋼粉末を用いて焼結する製造方法及びその用途、特に高応力負荷環境下で水と接する部分に対して抗菌性を有するものである。

図 9



【特許請求の範囲】

【請求項1】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であり、90体積%以上のオーステナイト相を有することを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼。

【請求項2】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Mo 3%以下、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であり、90体積%以上のオーステナイト相を有することを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼。

【請求項3】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下と、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を2.0%以下と、Fe 45%以上とを含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であり、90体積%以上のオーステナイト相を有することを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼。

【請求項4】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Mo 3%以下、Cu 10%以下と、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を2.0%以下と、Fe 45%以上とを含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であり、90体積%以上のオーステナイト相を有することを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼。

【請求項5】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有する鋼粉又はこれにMo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を2.0%以下を含有する鋼粉に結晶粒径20 nm以下でかつ加工誘起マルテンサイト変態相を有する加工粉末を形成する工程と、前記加工粉末を1000℃以下の温度で熱間静水圧焼結又は熱間押し出し加工を施す工程とを有することを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法。

【請求項6】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、P 0.045%以下、S 0.03%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有するオーステナイト鋼の加工誘起マルテンサイト相を含む機械的加工粉末を用いて700℃~1050℃の温度で固形化熱処理、あるいは固形化熱処理とそれに続く該固形化物の加工熱処理を実施し、室温の体積率で90%以上がオーステナイト相であり、該相の平均結晶粒径が10 nm~1000 nmであることを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼の製造方

法。

【請求項7】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、P 0.045%以下、S 0.03%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下、Mo 2~3%及びFe 45%以上を含有するオーステナイト鋼の加工誘起マルテンサイト相を含む機械的加工粉末を用いて、700℃~1050℃の温度で固形化熱処理、あるいは固形化熱処理とそれに続く該固形化物の加工熱処理を実施し、室温の体積率で90%以上がオーステナイト相であり、該相の平均結晶粒径が10 nm~1000 nmであることを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法。

【請求項8】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、P 0.045%以下、S 0.03%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下と、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下のうち少なくとも1種あるいは複数の元素を2.0%以下と、Fe 45%以上とを含むオーステナイト鋼の加工誘起マルテンサイト相を含む機械的加工粉末を用いて700℃~1050℃の温度で固形化熱処理、あるいは固形化熱処理とそれに続く該固形化物の加工熱処理を実施し、室温での体積率で90%以上がオーステナイト相であり、該相の平均結晶粒径が10 nm~1000 nmであることを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法。

【請求項9】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、P 0.045%以下、S 0.03%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Mo 2.0~3.0%、Cu 10%以下と、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種あるいは複数の元素を2.0%以下と、Fe 45%以上とを含むオーステナイト鋼の加工誘起マルテンサイト相を含む機械的加工粉末を用いて700℃~1050℃の温度で固形化熱処理、あるいは固形化熱処理とそれに続く該固形化物の加工熱処理を実施し、室温の体積率で90%以上がオーステナイト相であり、該相の平均結晶粒径が10 nm~1000 nmであることを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法。

【請求項10】重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有する鋼粉又はこれにMo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を合計で2.0%以下を含有する鋼粉をアトマイズ粉末あるいは総体として該組成を満たす混合粉末を100℃以下で30~100時間アトライトあるいはボールミルを用いて機械的にグラインディングまたは合金化処理し、結晶粒径が15 nm以下の加工誘起マルテンサイト変態相を有する加工粉末を形成する工程と、該加工粉末を熱間静水圧焼結または熱間押し出し法にて700℃~1050℃

0℃の温度範囲で固形化熱処理（あるいは固形化熱処理とそれに続く上記温度域での最終加工熱処理をすることにより室温の体積率が90%以上がオーステナイト相となり、10nm～1000nmの範囲で平均結晶粒径を調整することを特徴とする高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法。

【請求項11】重量で、C0.1%以下、Si1%以下、Mn2.0%以下、Ni9～30%、Cr14～20%、Cu10%以下及びFe45%以上を含有するオーステナイト焼結鋼又はこれにMo3%以下、Ti1.0%以下、Zr2.0%以下、Nb1.0%以下の1種又は複数の元素を合計で2.0%以下を含有するオーステナイト焼結鋼よりなることを特徴とする配管部材。

【請求項12】重量で、C0.1%以下、Si1%以下、Mn2.0%以下、Ni9～30%、Cr14～20%、Cu10%以下及びFe45%以上を含有するオーステナイト焼結鋼又はこれにMo3%以下、Ti1.0%以下、Zr2.0%以下、Nb1.0%以下の1種又は複数の元素を合計で2.0%以下を含有するオーステナイト焼結鋼よりなることを特徴とする締結部材。

【請求項13】水と接触するオーステナイト鋼からなる構造部材において、該部材は平均結晶粒径が1μm以下であることを特徴とする抗菌性高強度構造部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なオーステナイト鋼に係わり、腐食環境、高応力負荷環境下で使用するに好適な構造用オーステナイト鋼とその製造法、用途に関する。本発明は新規なオーステナイト鋼に係わり、台所まわり、トイレまわり等の家庭内水まわり部材、壁や柱、屋根などの建材、熱交換器や復水器等の配管系統などの水と接する材料において抗菌性を有する鋼とその製造法、用途に関する。

【0002】

【従来の技術】オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性、加工性、経済性の面から構造材料として好適な特性を具備しており、構造部品の材料として広く用いられている。しかし、他の構造用鋼と比較して強度が十分でない欠点を有している。強度を向上させる方法として、変形抵抗となる粒界を材料中に多数導入する所謂結晶粒径微細化法がある。結晶粒界は異なる結晶方位を持つ単結晶間の境界であり、粒内の整然とした原子配列の結晶格子とは相違して乱れた結晶構造を有する。変形を担う転位は応力下で粒内を運動して変形を起こすが、粒界の存在は転位との相互作用を引き起こし、転位が上記の乱れた粒界を通過する時に大きな抵抗を生む。この変形抵抗は結晶粒径の関数として結晶粒径の $-1/2$ 乗に比例して増加し、所謂ホール・ペッチの法則に従うことがよく知られている。

【0003】近年、圧延プロセスでオーステナイト鋼に

対し加工誘起マルテンサイト変態および高温での逆変態を起こさせ、オーステナイト結晶粒径をサブミクロンサイズまで微細化させた研究が進展中であり、例として製造方法等が鉄と鋼、日本鉄鋼協会、第80巻、1994年、529～535ページ及び日本金属学会会報、第27巻、第5号、1988年、400～402ページに報告されている。

【0004】また金属系抗菌材料は、銀、銅、もしくはこれらを錯体としてセラミックスに担持させたものが従来より知られている。しかしいずれの材料も抗菌性が微弱であったり、当初は抗菌性を示すものの、表面に酸化皮膜が形成されてその効果が低減するといった欠点があり、工業的に使用しづらい欠点を有している。有機系の抗菌材料も種々市販されているが、安全性の点でまだ確立されていないものも多い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般的な傾向として溶体化材が一気に圧延される工程である逆変態熱処理工程あるいは熱加工工程では、結晶粒径は、強い加工性の影響、すなわち圧延方向及び厚さ方向の加工度に強く依存して上記方向に対して不均一となり易い。また従来方法では加工度に上限があり、サブミクロンからナノスケールまでの超微細結晶化はより困難である。

【0006】ナノ結晶を有するオーステナイト系ステンレス鋼は、組成の持つ耐食性に加えて、結晶粒の超微細化のために高強度が達成され、また超微細結晶であるが故に粒界での不純物の希釈効果がある利点を有する。

【0007】オーステナイト鋼組成を有するナノ結晶化バルク材の製造には以下の課題がある。結晶粒径のナノスケール化には、低温でオーステナイト相をより強加工するプロセスが必要である。以上の課題に対して期待できる製造方法として機械的グラインディング法の活用がある。このプロセスでは、素材粉は圧延法よりもより微細な加工誘起マルテンサイト相に変態され、そのため加工粉末の固形化熱処理においても粗大化が抑制されて、ナノ結晶化され易い。また本法では加工粉末の固形化熱処理およびそれに続く組織調整のための高温での加工熱処理においても結晶粒径の不均一性は圧延プロセスに比べて十分に小さいことが期待される。

【0008】オーステナイト鋼自身に抗菌性を持たせるために、抗菌性を付与する金属として、安価で人体に対して安全で抗菌性があることを広く知られている銅を用いて、オーステナイト鋼中に銅を微細に分散させる必要があるが、オーステナイト鋼に対して銅はほとんど固溶しない難固溶性金属のため、微細に分散させることが困難で十分な抗菌性を付与することができない。この課題に対して期待できる製造方法として機械的グラインディング法の活用があり、銅の強制固溶または微細分散が可能となることから十分な抗菌性を付与できることが期待される。

【0009】本発明の目的は、結晶粒径を均一に超微細化し、さらに難固溶性の銅を強制固溶または微細分散することにより、抗菌性、強度に優れた高強度オーステナイト焼結鋼、その製造方法及びそれを用いた構成部品を提供するにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下、Fe 45%以上を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であり、90体積%以上のオーステナイト相を有することを特徴とする好ましくは抗菌性を有する高強度オーステナイト焼結鋼にある。

【0011】更に、本発明は上述の合金に、Mo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を総量で2.0%以下を含むものである。

【0012】また、本発明は重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有する鋼粉又はこれにMo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を2.0%以下を含有する鋼粉に結晶粒径20nm以下でかつ加工誘起マルテンサイト変態相を有する加工粉末を形成する工程と、前記加工粉末を1000℃以下の温度で熱間静水圧焼結又は熱間押し出し加工を施す工程とを有することを特徴とする好ましくは抗菌性を有する高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法にある。

【0013】本発明は、重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、P 0.045%以下、S 0.03%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下、Fe 45%以上を含有するオーステナイト鋼の加工誘起マルテンサイト相を含む機械的加工粉末を用いて700℃~1050℃の温度で固形化熱処理、あるいは固形化熱処理とそれに続く該固形化物の加工熱処理を実施し、室温の体積率で90%以上がオーステナイト相であり、該相の平均結晶粒径が10nm~1000nmであることを特徴とする好ましくは抗菌性を有する高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法にある。

【0014】本発明は前述と同様にMo、Ti、Zr及びNbを含むものである。

【0015】本発明は、重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%及びCr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有する鋼粉又はこれにMo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の少なくとも1種でTi、Zr、Nbの複数の元素を合計で2.0%以下を含有する鋼粉をアトマイズ粉末あるいは総体として該組成を満たす混合粉末を100℃以下で30~100時間アトライトあるいはボールミルを用いて機械的にグ

ラインディングまたは合金化処理し、結晶粒径15nm以下の加工誘起マルテンサイト変態相を有する加工粉末を形成する工程と、該加工粉末を熱間静水圧焼結または熱間押し出し法にて700℃~1050℃の温度範囲で固形化熱処理あるいは固形化熱処理とそれに続く上記温度域での最終加工熱処理をすることにより室温の体積率で90%以上がオーステナイト相となり、10nm~1000nmの範囲で平均結晶粒径を調整することを特徴とする好ましくは抗菌性を有する高強度オーステナイト焼結鋼の製造方法にある。

【0016】本発明は、重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有するオーステナイト焼結鋼又はこれにMo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を合計で2.0%以下を含有するオーステナイト焼結鋼よりなることを特徴とする好ましくは抗菌性を有する配管部材にあり、他前述のオーステナイト鋼によって構成される。

【0017】本発明は、重量で、C 0.1%以下、Si 1%以下、Mn 2.0%以下、Ni 9~30%、Cr 14~20%、Cu 10%以下及びFe 45%以上を含有するオーステナイト焼結鋼又はこれにMo 3%以下、Ti 1.0%以下、Zr 2.0%以下、Nb 1.0%以下の1種又は複数の元素を合計で2.0%以下を含有するオーステナイト焼結鋼よりなることを特徴とする好ましくは抗菌性を有する締結部材にあり、他前述のオーステナイト鋼によって構成される。

【0018】本発明は、水と接触するオーステナイト鋼からなる構造部材において、該部材は平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする抗菌性高強度構造部材にある。

【0019】本発明が解決しようとするオーステナイト鋼の高強度化は、結晶粒径の超微細化により解決できる。このことは、結晶粒界が塑性変形を担う転位のすべり運動の障害物になることから粒界の密度を極限まで高めることで塑性変形抵抗性が飛躍化できることで説明される。また、抗菌化は抗菌性を有する金属がイオンとなって環境中に溶け出すことで、菌や藻に作用を与えることによる。すなわち銅を材料中に微細に分散させることで達成できると説明される。

【0020】ナノスケールまでのオーステナイト鋼結晶粒の超微細化は、加工によるオーステナイト系ステンレス鋼の加工誘起マルテンサイト変態および高温でのオーステナイト相への逆変態の性質を応用するのがより効率的である。従来加工法の圧延法では加工度に上限があり、微細な加工誘起マルテンサイトが十分蓄積されない。超微細化には粉末冶金法を適用して、極めて強加工が達成でき、合金化プロセスの併用が可能な機械的グラインディングを活用するのがよい。粉末素材の強加工に

は加工粉末の量産が期待できる。ライタあるいは遊星型ボールミルが適している。加工により初期結晶構造が面心立方構造のオーステナイト相(γ)である粉末を体心立方構造のマartenサイト相(α')に変態させるが、逆変態で少なくとも数10nm粒径の超微細 γ 相を得るには粒径が少なくとも15nm以下の α' とするのがよい。

【0021】上記加工粉末の固化は現状技術で大型部材が得やすいHIPあるいは熱間押し出し法が好適である。固化温度は要求される最終結晶粒径に依存するが、加工粉末の焼結が可能な温度域以上、すなわち700℃以上が望ましく、特にナノスケール粒径を求める場合は再結晶温度900℃以下の条件を付した方がよい。再結晶温度以上では原子拡散がより活発で、粒径の成長が生じる。サブミクロンサイズの結晶粒径を得る時には900℃以上での処理も可能である。加工粉末では、加工により導入される多量の格子欠陥(点欠陥)の働きで原子拡散がより低温でも活発である。またこの上記下限近くの温度での固化熱処理で固化物中に未焼結部分が存在する場合には、その後の上記下限温度以上の熱間加工でそれらを消滅させることが可能である。いずれにしても要求される最終の結晶粒径に調整および均質な組織とするためには、さらに700℃~1050℃間で圧延等の熱間加工を実施することが望ましい。棒、板、帯及び管形状等の種々の形状の部材を製造する場合には、上記最終粒径調整工程で加工することが望ましい。

【0022】本オーステナイト鋼に関しては、耐食性、強度の要求を満たす条件に依存し、望ましい結晶の平均粒径は、10nmから1000nmの範囲にあることであり、特に微細結晶オーステナイト鋼の変形挙動によって要求される結晶粒径は三つの領域に分類される。金属、合金におけるナノスケールまでの結晶粒径と耐力の関係は一般的な傾向として図1に示されるように耐力のピーク点に対応する粒径Aを持つ。粒径の減少と共に耐力が減少し、転位による変形が起き難い(伸びが小さい)領域、すなわち10nmから最大耐力値を示すAまでの領域Iと、上記したホール・ペッチ則に従って耐力が増加し、結晶粒内での転位のすべり運動により変形が進行して比較的塑性伸びを有する粒径領域、すなわちAから500nmまでの領域II及び500nmから1000nmまでの領域IIIとに分けられる。領域Iの下限10nmの設定は、最終 γ 相粒径を得るための上記 α' の微細化が最大に見積っても5nmから10nmの範囲にとどまることによる。また上限の1000nmは現状の超微細化技術動向の下限と思われるからである。またこの領域は高温での粒界すべりによる超塑性効果を持ち、高温での加工性を向上させる利点を有している。領域IIが強度的に最も好適な領域であり、使用強度の要求が最も望まれる部材に好適である。領域IIIは靱性を期待する部材に好適である。

【0023】上記の範囲のオーステナイト鋼の抗菌性は耐食性の化学組成を有する理由以外にも抗菌性を有する銅を微細分散化することにより達成できる。機械的グライディングは、熔融凝固で製造された鋼に比して、非平衡固溶体の加工粉末の製造と低温での固化により粒内での溶質原子の偏析、析出が少ない組織とすることができ、難固溶性の銅を強制的に固溶させることが可能である。これは、熔融過程を経ないことによる。

【0024】以上のように、材料の結晶粒径を微細化して結晶粒界を多数導入することで、強度が増し、銅を微細に分散させることで抗菌性を持たせることができる。本発明は強度を上昇させるとともに、抗菌性を向上させたオーステナイト焼結鋼にある。

【0025】Feは鋼の基本組成となるものであり、45%以上とする。好ましくは50%以上、より好ましくは51~70%である。

【0026】Niはオーステナイト相を安定にし、耐食性を高めるのに9%以上含有させる。高Ni量は耐食性を向上させるが、他の部材と同一腐食環境下で使用する場合には接触部で電気化学反応を生じ、他の部材の腐食を促進させるので、上限は30%である。10.0~14.0%が好ましい。

【0027】Crは耐食性を向上させるために14%以上が必要である。しかし、20%を越えるとオーステナイト相を不安定化し、また σ 相を生成させ脆化させるため14~20%である。

【0028】Cuは抗菌性を付与するために必須の合金成分であり、この効果は0.3%以上で顕著となる。しかし10%を越えると、抗菌効果は飽和し、加工性も低下するため10%以下の添加とする。Cuはオーステナイト鋼に対して固溶量が小さいが、機械的合金化法(MA法)によってより粒径1 μ m以下の微細に分散させることにより0.3~1.0%と少量の含有量でも抗菌性が得られる効果を有する。より微細な分散にはMA法における処理時間を長時間必要とする。短時間処理では粒径1~10 μ mとなり、このCuの大きな分散の場合には1~5%とするのが好ましい。

【0029】Si、Mnは素材粉末鋼の製造の際、脱酸剤として添加され、さらにMnは脱硫剤として添加されている。市販SUS304、SUS316等のJIS規格に準じてSiは1%以下、Mnは2%以下である。特に、Siは0.5%以下、より0.1%以下、Mnは0.5~1.5%が好ましい。

【0030】P、Sは素材粉末の製造時に含有され、耐食性に悪い効果を有している。市販SUS304、SUS316等のJIS規格に準じてPは0.045%以下、Sは0.03%以下が好ましい。

【0031】Moは耐食性及び固溶強化型添加元素である。しかし3%を越えて添加すると σ 相を生成させ、材料の脆化を引き起こすので、良好な耐食性及び強度を付

与するには3%以下、2~3%の添加が好ましい。

【0032】Cは材料が溶接継ぎ手として使用される場合は熱影響部の耐食性からできるだけ低減させることが好ましく、利用できる素材粉末中のC量に依存する。しかし非溶接部材として利用する場合には材料の強化、粒界の強化に高めに添加するほうがよい。上限で0.1%である。これ以上では炭化物の析出が起こりやすくなり、本来のオーステナイト鋼の特性が失われる。

【0033】Ti, Zr, Nbは、炭化物及び酸化物形成元素であり、必要に応じて添加される合金元素である。0.1%以上の高炭素組成においては、これらの元素の添加はそれらの元素を含む多量の炭化物を生成して材料を脆くするため、有効でない。一般に素材粉末は0.2%近くの酸素を含有しており、また含有C量も考慮してO, Cを固定化するためにはTi, Zr, Nbの添加は、単独添加では、それぞれ1.0, 2.0, 1.0%、また複合添加では最大1.5%までである。添加元素の余剰分は固溶して結晶粒を細粒化する効果を発揮する。下限は0.03%が好ましい。

【0034】以上のように、本発明は、オーステナイト鋼に限らず、Cr9.0~19.0%を含むフェライト系ステンレス鋼、C0.05~0.5%, Si0.5%以下、Mn1.5%以下の炭素鋼、この炭素鋼の組成にCr, Mo, Ni等を2%以下含む低合金鋼に対しても同様に鋼を微細に分散させるとともに材料の結晶粒径を微細化して結晶粒界を多数導入することで、強度が増し、更に抗菌性が向上する。

【0035】本発明の鋼は、一般的に粒界が材料劣化の主因となり得る環境化で使用される強度部材に適用され得る。また、台所まわり、トイレまわり等の家庭内水まわり部材だけでなく、壁や柱、屋根などの建材、熱交換器や復水器等の配管系統部材等水と接触する構造部材に適用され得る。本発明の鋼は細菌のみならず、青カビや黒カビ等の真菌類対しても有効であり、ふじつばやむら

さき貝のような海洋生物が付着しない効果がある。

【0036】

【発明の実施の形態】

実施例1

本発明に係わる結晶粒超微細化オーステナイト鋼の作製方法の実施例を説明する。本実施例では機械的合金化処理に図2のアトライタを使用した。この装置の構成は、容積25リットルのステンレス製粉碎タンク1、タンク1の冷却水入口2、冷却水出口3、アルゴンまたは窒素ガスの置換ガスをシールするガスシール4、重量5kgの混合粉末5、粉碎タンク内の直径10mmの鋼製ボール6、アジテータアーム7からなる。外部駆動系から回転がアーム軸8に伝えられ、アジテータアーム7が回転運動する。アジテータアーム7によってボール6が攪拌され、ボール6間同士、ボール6とタンク1の内壁間で衝突が生じ、混合粉末5が強加工され微細結晶粒を有する合金粉末が得られた。アーム軸8の回転速度は170rpmで行った。本発明に係る各種結晶粒超微細化オーステナイト鋼の主要化学成分(重量%)が表1中No.1~8に示される。代表例として本発明のNo.5の鋼種について図3、図4及び図5にミリング時間とX線回折法により測定した回折ピーク、平均結晶粒径及び相変化の関係をそれぞれ示した。平均結晶粒径は100nm以下についてはX線回折法を用い、100nm以上については電子顕微鏡を用いて測定した。電子顕微鏡観察において粗大な銅析出物は観察されなかった。ミリング時間が30時間以上で平均結晶粒径はほぼ8nmで飽和して $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が完了しており、60時間ミリングした該粉末を熱間等方加圧処理(HIP)〔条件1: 850℃×0.5時間, 2000kgf/cm²〕、によりバルク材とした。表2に、HIP処理条件をまとめた。

【0037】

【表1】

化学組成 (mass%)													
No.	Fe	Cr	Ni	Mn	P	Si	S	C	Cu	Mo	Ti	Zr	Nb
1	bal.	18.8	9.3	1.7	0.04	0.02	0.05	0.05	0.5	--	--	--	--
2	bal.	19.1	10.0	1.5	0.03	0.02	0.02	0.02	8.2	--	--	--	--
3	bal.	14.8	25.0	1.6	0.03	0.02	0.09	0.09	3.5	--	--	--	--
4	bal.	17.0	18.2	0.5	0.03	0.02	0.01	0.01	2.8	2.1	--	--	--
5	bal.	17.8	11.8	1.4	0.03	0.02	0.02	0.02	3.2	2.6	--	--	--
6	bal.	18.9	26.8	1.5	0.03	0.02	0.05	0.05	1.5	2.3	--	--	--
7	bal.	14.8	12.5	1.6	0.03	0.02	0.09	0.09	5.6	2.8	--	--	--
8	bal.	19.6	9.2	0.6	0.03	0.02	0.01	0.01	4.3	--	--	--	--
9	bal.	18.5	9.5	1.6	0.03	0.02	0.05	0.05	6.1	--	0.3	--	--
10	bal.	18.6	11.1	0.9	0.03	0.02	0.02	0.02	3.1	--	--	0.3	--
11	bal.	19.0	9.6	1.5	0.03	0.02	0.05	0.05	2.5	--	--	--	0.3
12	bal.	18.6	10.8	1.4	0.04	0.02	0.02	0.02	1.9	--	1.0	--	--
13	bal.	18.2	10.2	0.6	0.03	0.02	0.04	0.04	4.2	--	--	2.0	--
14	bal.	18.7	10.2	1.2	0.03	0.02	0.05	0.05	5.7	--	0.2	0.1	--
15	bal.	18.0	12.2	0.8	0.03	0.02	0.05	0.05	2.1	--	0.7	--	0.2
16	bal.	19.0	11.2	0.9	0.03	0.02	0.05	0.05	3.6	--	--	--	1.0
17	bal.	17.2	13.2	1.6	0.03	0.02	0.02	0.02	1.8	2.2	0.3	--	--
18	bal.	17.6	11.0	0.9	0.04	0.01	0.06	0.08	2.2	2.1	0.2	0.3	--
19	bal.	16.3	13.3	1.6	0.03	0.02	0.05	0.05	5.8	2.2	0.7	--	0.6
20	bal.	16.9	12.0	1.4	0.03	0.01	0.05	0.05	4.2	2.5	--	1.2	--
21	bal.	17.4	10.3	0.6	0.03	0.02	0.04	0.04	2.6	2.3	0.4	--	0.3
22	bal.	17.2	11.1	1.2	0.30	0.02	0.05	0.05	3.2	2.0	--	0.1	0.3
23	bal.	16.1	12.3	0.8	0.04	0.02	0.05	0.05	1.1	2.5	0.2	0.2	0.6
24	bal.	17.6	12.0	0.8	0.03	0.02	0.05	0.05	1.8	2.1	0.5	0.1	0.2

焼
入

【0038】

【表2】

表 2

	温度(℃)×時間(h)	圧力(kgf/cm ²)
条件1	850(℃)×0.5(h)	2000(kgf/cm ²)
条件2	900(℃)×0.5(h)	2000(kgf/cm ²)
条件3	950(℃)×0.5(h)	2000(kgf/cm ²)

【0039】実施例2

本発明に係る結晶粒超微細化オーステナイト鋼の作製方法の実施例を説明する。本実施例では機械的合金化処理に図6の遊星型ボールミル装置を使用した。この装置の構成は、真空引き弁9と、Arガスまたは窒素ガスの置換弁10及び温度計測用の小穴11を具備するステンレス製の蓋12、容積500ccのステンレス容器13、重量300gの混合粉末14、容器13内の直径10mmの鋼製ボール15からなる。外部駆動系から回転が回転盤16に伝えられ、その上に十文字に配置された4基の容器13には遠心力が生じると共に各容器13自身の回転も起こり、ボール15は容器13の内壁に沿って回転運動し、ボール15間同士、ボール15と容器13の内壁間で衝突が生じ、混合粉末14が強加工され微細結晶粒を有する合金粉末が得られた。回転盤の回転速度は150rpmで行った。本発明に係る各種結晶粒超微細化オーステナイト鋼の主要化学成分が表1中No.1～24に示される。微細結晶粒を有する合金粉末を熱間等方加圧処理(HIP)〔条件1：850℃×0.5時間、2000kgf/cm²〕、によりバルク材とした。電子顕微鏡観察において粗大な銅析出物は観察されなかった。

【0040】実施例3

表1に示した組成の結晶粒超微細化オーステナイト鋼のHIP処理したバルク材料を、900℃、950℃、1000℃、1050℃の温度でそれぞれ0.5時間真空焼鈍した。また、1050℃で、0.25、0.5、1.

0、2.0、5.0、10.0時間真空焼鈍し、これらの試料に室温で引張試験(歪み速度：～10⁻⁴/s)を行った。C濃度の高い鋼及びTi、Zr、Nbを添加した鋼では、C濃度の低い鋼及びTi、Zr、Nbを添加しない鋼に比して結晶粒の成長が遅れ、C、Ti、Zr、Nbには結晶粒成長抑制効果があった。代表例として本発明のNo.5の鋼種について図7に焼鈍時間30分の場合の焼鈍温度と平均結晶粒径、図8に焼鈍温度1050℃の場合の焼鈍時間と平均結晶粒径、図9に平均結晶粒径と耐力の関係に従来材の実用316L鋼と共にそれぞれ示し、表3には平均結晶粒径と耐力及び伸びの関係を示した。また表4に本発明のNo.5、No.7、及びNo.17の鋼種について、1050℃で、0.5時間真空焼鈍した時の平均結晶粒径、耐力及び伸びをまとめた。平均結晶粒径は100nm以下についてはX線回折法を用い、100nm以上については電子顕微鏡を用いて測定した。いずれの熱処理条件においても電子顕微鏡観察において粗大な銅析出物は観察されなかった。表1に示した組成の機械的合金化処理粉末に実施例1及び2よりも高い温度でHIP処理〔条件2：900℃×0.5時間、2000kgf/cm²、条件3：950℃×0.5時間、2000kgf/cm²〕した。条件2では実施例1及び2よりも平均結晶粒径は大きくなり、条件3ではサブミクロンサイズの平均結晶粒径が得られた。代表的な例として本発明のNo.5の鋼種について表5にそれぞれの条件で得られた結晶粒径をまとめた。

【0041】

【表3】

表 3

	平均結晶粒径(nm)	0.2%耐力(MPa)	伸び(%)
No. 5-1	20	738	0.8
No. 5-2	50	778	1.1
No. 5-3	80	793	3.0
No. 5-4	200	894	3.4
No. 5-5	276	532	13
No. 5-6	350	490	20
No. 5-7	370	610	5.0
No. 5-8	426	466	17
No. 5-9	485	457	17
No. 5-10	500	488	13
No. 5-11	795	459	25
No. 5-12	815	418	17
No. 5-13	1095	404	22
No. 5-14	1600	368	22
従来例	20000	200	57-85

【0042】

【0043】

【表4】

【表5】

表 4

No.	平均結晶粒径(nm)	0.2%耐力(MPa)	伸び(%)
5	486	454	17
7	421	472	14
17	413	475	13

表 5

	温度(℃)×時間(h)	圧力(kgf/cm ²)	平均結晶粒径(nm)
条件1	850(℃)×0.5(h)	2000(kgf/cm ²)	20
条件2	900(℃)×0.5(h)	2000(kgf/cm ²)	85
条件3	950(℃)×0.5(h)	2000(kgf/cm ²)	250

【0044】本実施例と実施例1及び2で固化したバルク材料に、700℃～1050℃の温度範囲で5%～40%の圧下率まで熱間圧延を行い急冷し、その後室温で引張試験（歪み速度：～10⁻⁴/s）した。HIP処理による固化成形後に真空焼鈍した材料よりも耐力、伸びが向上した。代表的な例として本発明のNo. 5の鋼種について700℃で20%の圧下率まで熱間圧延した試料の応力-歪曲線を図10に示し、表6に700℃で熱間圧延したときに得られた平均結晶粒径を示した。

【0045】

【表6】

表 6

圧下率(%)	平均結晶粒径(nm)
20	40
40	38
60	40
40	32

【0046】実施例4

実施例1で作製した本発明のNo. 5の結晶粒超微細化オーステナイト鋼を800℃で熱間鍛造し、一般産業用構造部材として直径20mm、長さ300mmの棒及び幅50mm、長さ200mm、厚さ5mmの板を製造した。また、実施例1で作製した本発明のNo. 2、No. 5及びNo. 17の結晶粒超微細化オーステナイト鋼を800℃で熱間鍛造し、外径300mm、肉厚3mm、長さ1000mmの円筒を作製した。

実施例5

実施例1で作製した本発明の合金No. 1～10を用いて抗菌性をハロー法により測定した。大腸菌を混合して作製した寒天培地に試料を乗せ、37℃の恒温槽で24時間保持した後、無菌域の半径を測定した。比較材料として、抗菌性のある純銅と、抗菌性の無いSUS316を使用した。表7にCu濃度と無菌半径をまとめた結果を示した。本発明合金ではいずれも抗菌性があることが確認でき、Cu濃度が高い方が抗菌性に優れることが明らかと

なった。純銅は無菌領域が広いものの表面が変色していた。

【0047】

【表7】

表 7

	銅濃度(mass%)	無菌半径(mm)
No. 1	0.5	7
No. 2	8.2	18
No. 3	3.5	12
No. 4	2.6	11
No. 5	3.2	12
No. 6	1.5	8
No. 7	5.6	16
No. 8	4.3	14
No. 9	6.1	16
No. 10	3.1	12
純銅	99.99	20
SUS316	—	無菌域無し

【0048】実施例6

実施例1で作製した本発明の合金No. 1～10を用いて抗菌性をハロー法により測定した。ぶどう球菌を混合して作製した寒天培地に試料を乗せ、37℃の恒温槽で24時間保持した後、無菌域の半径を測定した。比較材料として、抗菌性のある純銅と、抗菌性の無いSUS316を使用した。表8にCu濃度と無菌半径をまとめた結果を示した。本発明合金ではいずれも抗菌性があることが確認でき、Cu濃度が高い方が抗菌性に優れることが明らかとなった。純銅は無菌領域が広いものの表面が変色していた。

【0049】

【表8】

表 8

	銅濃度(mass%)	無菌半径(mm)
No. 1	0.5	6
No. 2	8.2	17
No. 3	3.5	11
No. 4	2.6	10
No. 5	3.2	10
No. 6	1.5	7
No. 7	5.6	15
No. 8	4.3	14
No. 9	6.1	14
No. 10	3.1	12
純銅	99.99	20
SUS316	—	無菌域無し

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、一般的に粒界が材料劣化の主因となり得る環境化で使用される強度部材に適用され、耐食性、強度に優れるため、製品の安全性、信頼性の向上に顕著な効果が得られる。また、台所まわり、トイレまわり等の家庭内水まわり部材だけでなく、壁や柱、屋根などの建材、熱交換器や復水器等の配管系統部材等水と接触する構造部材に適用され、抗菌性に優れるため、製品の安全性、信頼性の向上に顕著な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の結晶粒超微細化オーステナイト鋼の平均結晶粒径と耐力及び伸びの関係を示す図。

【図2】本発明に係る結晶粒超微細化オーステナイト鋼を製造するのに用いた装置の構成を示す図。

【図3】本発明の結晶粒超微細化オーステナイト鋼を製造するのに用いた機械的合金化粉末のミリング時間とX線回折強度の関係を示す線図。

【図4】本発明の結晶粒超微細化オーステナイト鋼を製造するのに用いた機械的合金化粉末のミリング時間と平均結晶粒径の関係を示す線図。

【図5】本発明の結晶粒超微細化オーステナイト鋼を製造するのに用いた機械的合金化粉末のミリング時間とX線回折強度から求めた相変化の関係を示す線図。

【図6】本発明に係る結晶粒超微細化オーステナイト鋼を製造するのに用いた装置の構成図。

【図7】本発明のNo. 5 オーステナイト鋼の熱処理温度と平均結晶粒径の関係を示す線図。

【図8】本発明のNo. 5 オーステナイト鋼の熱処理時間と平均結晶粒径の関係を示す線図。

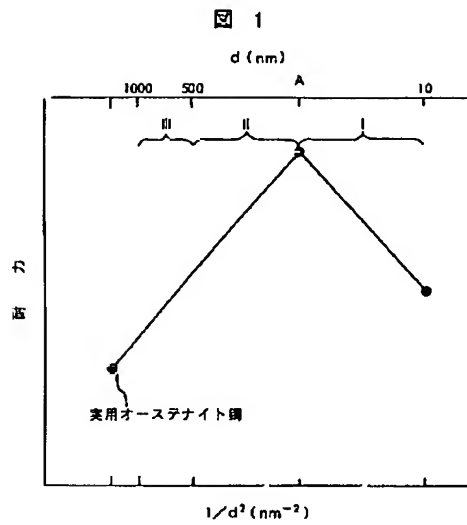
【図9】本発明のNo. 5 オーステナイト鋼と従来材実用316L鋼の平均結晶粒径と耐力の関係を示す図。

【図10】本発明のNo. 5 オーステナイト鋼の真空焼鈍材と圧延急冷材の応力-歪曲線を示す線図。

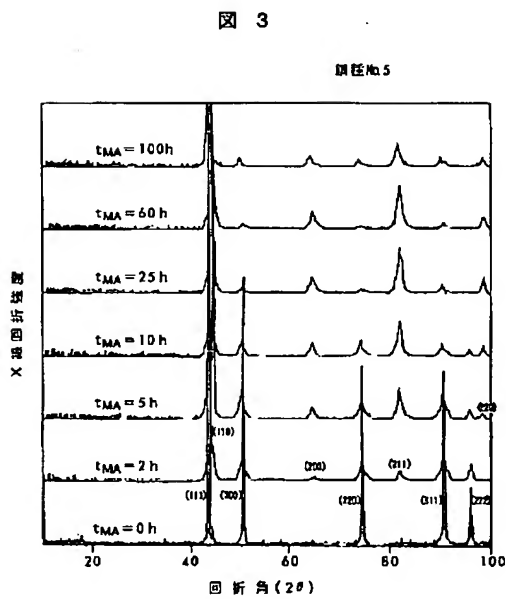
【符号の説明】

1…粉碎タンク、2…冷却水入口、3…冷却水出口、7…アジテータアーム、13…ステンレス容器、16…回転盤。

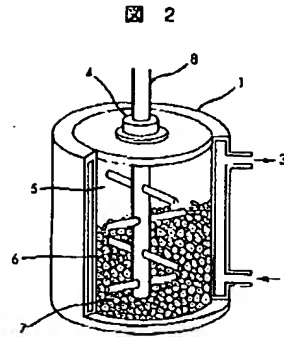
【図1】



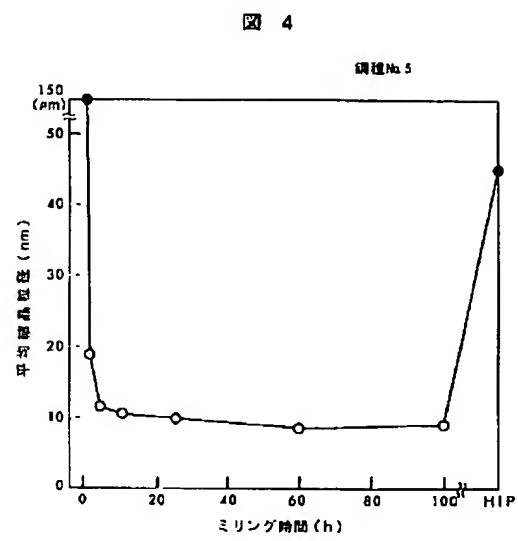
【図3】



【図2】

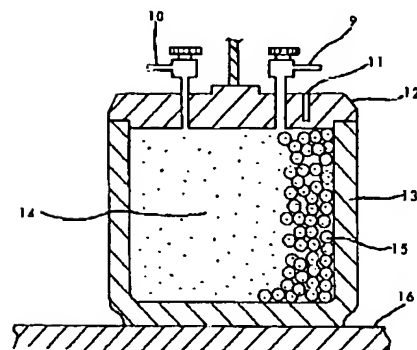


【図4】



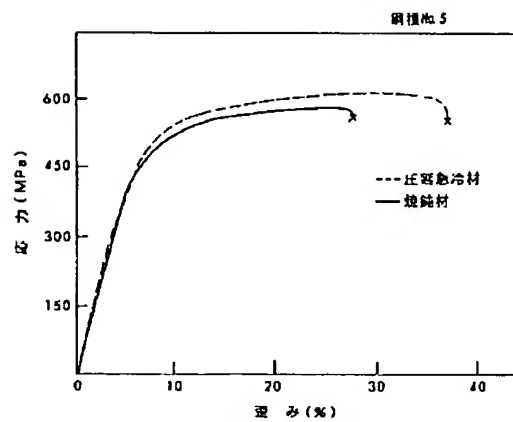
【図6】

図 3



【図 1 0】

図 1 0



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 2 2 F 3/15
3/24

識別記号

F I

B 2 2 F 3/24
3/14

B
M

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.